



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Gebrauchsmusterschrift**  
⑩ **DE 202 00 229 U 1**

⑤ Int. Cl. 7:  
**G 03 G 9/08**  
B 41 M 3/12  
B 44 C 1/16  
G 03 G 13/01

⑳ Aktenzeichen: 202 00 229.2  
㉒ Anmeldetag: 8. 1. 2002  
④⑦ Eintragungstag: 4. 4. 2002  
④③ Bekanntmachung  
im Patentblatt: 8. 5. 2002

*D4*

*= US 2005 10 6486*

**DE 202 00 229 U 1**

⑦③ Inhaber:  
Schott Glas, 55122 Mainz, DE

⑦④ Vertreter:  
Jeck · Fleck · Herrmann Patentanwälte, 71665  
Vaihingen

⑤④ **Keramischer Toner für elektrofotographischen Druck**

⑤⑦ Keramischer Toner, der mittels elektrofotographischem Druckverfahren auf ein Glas-, Glaskeramik- oder Keramik-Substrat hoher Temperaturbeständigkeit übertragbar und in einem anschließenden Temperaturprozess einbrennbar ist und der neben Glasfluss-Partikel auch Farbpigment-Partikel enthält, dadurch gekennzeichnet, dass er aufweist:  
> 30 bis 80 Gew.-%, insbesondere 45 bis 60 Gew.-%, einer speziellen Glasfritte, und  
0 bis < 20 Gew.-%, insbesondere 5 bis < 20 Gew.-% anorganische Pigmente und 20 bis 60 Gew.-%, insbesondere > 30 bis 50 Gew.-% einer Kunststoff-Matrix.

**DE 202 00 229 U 1**

**BEST AVAILABLE COPY**

Schott Glas  
Hattenbergstr. 10

55122 Mainz

- 1 -

### **Keramischer Toner für elektrofotographischen Druck**

Die Erfindung betrifft einen keramischen Toner, der mittels elektrofotographischem Druck auf ein Glas-, Glaskeramik- oder Keramik-Substrat hoher Temperaturbeständigkeit übertragbar und in einem anschließenden Temperaturprozess einbrennbar ist und der neben Glasfluss-Partikel auch Farbpigment-Partikel enthält.

Wie die DE 44 13 168 A1, die WO 98/39272 und die EP 0 647 885 B1 zeigen, werden keramische Farbzusammensetzungen zum Dekorieren von Keramik- und Glaserzeugnissen verwendet, die im elektrofotographischen Reproduktionsverfahren auf einen Papierträger als Transfermittel aufgetragen werden. Der Papierträger ist mit Gummi-Arabicum, Polyvinylacetat oder Wachs beschichtet. Die auf den Papierträger kopierten, färbenden Substanzen werden nach dem Aufbringen auf dem zu bedruckenden Gegenstand in die glasige oder kera-

DE 202 00 229 U1

mische Oberfläche eingebrannt. Dabei verbrennt der Papierträger. Dieses indirekte Druckverfahren ist umständlich und ein vollständig rückstandloses Verbrennen des Papierträgers ist nicht immer gewährleistet. Diese Rückstände führen oft zu Ausschussware. Die in diesen Druckschriften angegebenen keramischen Farben sind speziell für die Dekoration von keramischen Artikeln konzipiert. Auf Spezialglas, Glaskeramiken und Gläsern mit niedrigen thermischen Ausdehnungen lassen sich die Farben nicht verwenden.

Es ist Aufgabe der Erfindung, einen Toner der eingangs erwähnten Art zu schaffen, der im elektrofotographischen Direktdruck auf Glas-, Glaskeramik- und Keramik-Substraten verwendet werden kann, der auf die besonderen Gebrauchsanforderungen dieser Anwendungen abgestimmt ist und dessen Trägerstoffe beim Einbrennen des Tonerbildes nahezu rückstandslos ausbrennt und dabei ein homogenes Zusammenfließen der Glasfluss- und Farbpigment-Partikel nicht behindert und für die Substrate eine gute, homogene Benetzung gewährleistet.

Diese Aufgabe wird nach der Erfindung dadurch gelöst, dass der Toner aufweist: > 30 bis 80 Gew. %, insbesondere 45 bis 60 Gew. %, einer speziellen Glasfritte, 0 bis < 20 Gew. %, insbesondere > 5 bis < 20 Gew. % anorganische Pigmente und 20 bis 60 Gew. %, insbesondere > 30 bis 50 Gew. % einer Kunststoff-Matrix. Dieser Toner weist eine Zusammensetzung einer Glasfritte und anorganischen Pigmenten auf, die besonders auf die Bedruckung von Glas, Glaskeramik oder Keramik abestimmt ist. Hierdurch werden die im Stand der Technik nachteiligen Haftungsprobleme bei Bedruckung von Spezialgläsern überwunden. Der Toner kann insbesondere eine thermoplastische Kunststoff-Matrix aufweisen, die im Temperaturbereich von 100° C bis 400° C homogen auf das Substrat aufschmilzt und im Temperaturbereich ab 300° C bis 500° C

nahezu rückstandslos verdampft und/oder ausbrennt. Weiterhin kann der Toner Fließhilfsstoffe aufweisen, mit deren Hilfe die Benetzung der zu bedruckenden Substrate gesteuert werden kann.

Die Lösung der Aufgabe stellt eine Abkehr von der Entwicklungsrichtung dar. Es ist das Verdienst des Erfinders, erkannt zu haben, dass gerade die Erniedrigung des Pigmentanteils zu Gunsten der Glasfritte zu verbesserten Druckergebnissen führt.

Die Kunststoff-Matrix als Träger der anorganischen Glasfritten und Pigmente kann durch die Auswahl der Schmelz-, der Zersetzungs- und/oder Verdampfungstemperatur des verwendeten Kunststoffes so an den Einbrennvorgang angepasst werden, dass der Kunststoff vor dem Ausbrennen homogen auf das Substrat aufschmilzt und dann verdampft und/oder sich zersetzt und dabei das Zusammenschmelzen der Glasfluss- und Farbpigment-Partikel nicht behindert. Das Tonerbild kann im elektrofotographischen Druck direkt auf das Substrat übertragen werden, wobei ein rückstandsfreies Entfernen des Trägermaterials beim Einbrennvorgang gewährleistet ist.

An dieser Stelle wird ausdrücklich darauf verwiesen, dass sich die Gew. %-Angaben insbesondere bei Einkomponententoner auf das Gesamtgewicht des Toners beziehen. Bei sogenanntem Zwei-Komponententoner, d.h. Toner mit magnetischen Carriern, wird der Carrier nicht bei den Gewichtsangaben berücksichtigt. Üblicherweise werden bei handelsüblichen Zwei-Komponenten-Tonern 3 bis 25 Gew. % Toner verwendet. Der Rest (75 bis 97 Gew. %) macht den Carrier aus.

Zur Verdeutlichung: wird beispielsweise Zwei-Komponententoner verwendet, der 10 Gew. % Toner und 90 Gew. % Carrier enthält, so ist der Gew. %-Anteil an Fluss in dem Gesamt-Zwei-Komponententoner erfindungsgemäß in den Grenzen zwischen 3 bis 8 Gew. % ( $10 \text{ Gew. \%} \cdot 30 \text{ Gew. \%}$  bzw.  $80 \text{ Gew. \%} \cdot 10 \text{ Gew. \%}$ ) belegen. Der Pigmentanteil liegt dementsprechend im Bereich zwischen 0 und 2 Gew. %. Der Bindemittelharzanteil liegt im Bereich zwischen 3 und 5 Gew. %.

Denkbar ist auch, dass der Toner mittelbar übertragen wird. Hierbei wird dann ein Transferrmittel, beispielsweise ein mit Gummi-Arabicum beschichtetes Papier verwendet.

In weiteren Ausgestaltungen besitzt der Toner keine farbgebenden Pigmente, so dass der Anteil der Glasfritte im Bereich zwischen 50 bis 70 Gew. % und der Anteil der Kunststoff-Matrix im Bereich zwischen 30 und 50 Gew. % liegt.

Die Kunststoff-Matrix weist nach einer Ausgestaltung Tonerharze auf Acrylat-Basis, insbesondere Styrolacrylat, Polymethylmetacrylat auf. Diese Stoffe sind einfach zu verarbeiten und weisen eine gute Haftung auf dem Substrat auf. Außerdem verbrennen diese Stoffe rückstandsfrei.

Die Beeinflussung der Depolymerisation, der Schmelz-, der Verdampfungs- und/oder Zersetzungstemperatur kann durch Wahl verschiedener Polymere für die Kunststoff-Matrix erreicht werden. Als geeignete Materialien haben sich Polyvinylalkohol, Polyoxymethylen, Styrolcopolymere, Polyvinylidenfluorid, Polyvinylbutyral, Polyester (ungesättigte und/oder gesättigte oder Mischungen

davon), Polycarbonat, Polyvinylpyrrolidon, Vinylimidazol-Copolymere sowie Polyether erwiesen.

Dabei kann der Toner in bekannter Weise zur Verbesserung der Bildübertragung bzw. zum rückstandsfreien Zersetzen der Organik zusätzlich Ladungssteuermittel und/oder Oxidationsmittel enthalten. Die beigefügten Oxidationsmittel beschleunigen die thermische Zersetzung der Kunststoff-Matrix.

Zur Verbesserung der Benetzung beim Aufschmelzen des Toners auf der in der Regel relativ polaren und glatten, im Gegensatz zu Papier nicht saugfähigen Oberfläche, ist der Toner zusätzlich mit Additiven beschichtet. Über eine geeignete Wahl bekannter Additive kann die Polarität der Toner zwischen unpolar, hydrophob, neutral, polar, hydrophil, und damit die Benetzung der Substrate gesteuert werden. Es kann dabei auf bekannte Fließhilfsstoffe, wie Aerosile und Übertragungshilfsmittel zurückgegriffen werden, um die Qualität des Druckes zu verbessern. Der Anteil derartiger Hilfsstoffe beträgt zwischen 0 und 1,0 Gew. %, typisch zwischen 0,2 und 0,5 Gew. %.

Zum Abbau der Polymere (Depolymerisation) können dem Toner Peroxide oder Azoverbindungen beigegeben werden, die jedoch Zersetzungstemperaturen  $> 150^{\circ} \text{C}$  aufweisen, damit die Zersetzung nicht schon während der Aufschmelzphase (Fixierungsphase) einsetzt. Weiterhin sind auch anorganische Zuschlagsstoffe möglich, z.B. katalytisch wirkende Pigmente, die die Zersetzung der organischen Kunststoff-Matrix beschleunigen. Beispiele dafür sind sogenannte Perowskite der allgemeinen Form  $\text{ABO}_3$ , z.B.  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{LaCoO}_3$ ,  $\text{La}_a\text{Sr}_b\text{Co}_x\text{Mn}_d\text{O}_{3+\epsilon}$ .

Die nachstehende Tabelle zeigt Ausführungsbeispiele von Glaszusammensetzungen (Fritten oder auch Flüsse), die sich besonders für einen keramischen Toner eignen. Die Gew. %-Angaben beziehen sich jeweils auf die Zusammensetzung der Glasfritte.

Die Glaszusammensetzungen 1 bis 6 sind besonders geeignet für Glas und Glaskeramiken.

	Glas- zusammen- setzung 1	Glas- zusammen- setzung 2	Glas- zusammen- setzung 3	Glas- zusammen- setzung 4	Glas- zusammen- setzung 5	Glas- zusammen- setzung 6
	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
Li <sub>2</sub> O	0...6,0	0...5,0	2,0...4,0	0...2,0	0...3,0	0,1...1,5
Na <sub>2</sub> O	0...5,0	0...5,0	5,0...9,5	0...5,0	0...2,5	7,0...13,0
K <sub>2</sub> O	0...2,0	0...2,5	1,5...4,0	0...5,0	0...8,0	0...1,5
MgO	0...4,0	0...3,0	0...0,5	0...0,5	0...8,5	
CaO	0...4,0	0...4,0	0,0...0,1	0...1,0	0,5...4,0	
SrO	0...4,0	0...4,0				
BaO	0...1,0	0...4,0			0...28,0	2,0...4,0
ZnO	0...4,0	0...4,0		0...10,0	1,0...15,0	
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,0...23,0	15,0...27,0	13,0...20,0	1,0...10,0	4,0...26,0	17,0...22,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,0...10,0	7,0...20,0	5,0...10,0	0,5...10,0	2,5...18,0	4,0...8,0
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0...2,5	0...2,5				
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0...3	0...0,9				
SiO <sub>2</sub>	50,0...65,0	43,0...58,0	41,0...59,0	20,0...45,0	40,0...62,0	55,0...65,0
TiO <sub>2</sub>	0...4,0	0...3,0		0...0,5		0...2,0
ZrO <sub>2</sub>	0...4,0	0...4,0	2,0...5,5	0...1,0	0...2,5	
SnO <sub>2</sub>	0...2,0	0...2,0		0...3,0		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0...1,5	0...2,5				
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0...2,0	0...2,5				
F	0...4,0	0...3,0	0...4,0			0...3,5
CeO <sub>2</sub>				0...10,0		
PbO				20,0...60,0		
CdO				0...1,5		
T <sub>g</sub> (°C)	400...650	450...650				
E <sub>w</sub> (°C)	580...830	600...850				
V <sub>A</sub> (°C)	840...1100	880...1150				
	$\alpha_{20-700^{\circ}\text{C}}$ (10 <sup>-6</sup> /K) <2,0 $\alpha_{20-300^{\circ}\text{C}}$ (10 <sup>-6</sup> /K) 3,5-8,0	$\alpha_{20-700^{\circ}\text{C}}$ (10 <sup>-6</sup> /K) 3,5 - 7,0				

Spezielle Ausführungsbeispiele für Glaszusammensetzung 1 sind:

	Glaszusammensetzung 1						
	Ausführungs- beispiel 1	Ausführungs- beispiel 2	Ausführungs- beispiel 3	Ausführungs- beispiel 4	Ausführungs- beispiel 5	Ausführungs- beispiel 6	Ausführungs- beispiel 6
	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
Li <sub>2</sub> O	2,0	3,0	4,4	2,0	2,0	3,3	4,6
Na <sub>2</sub> O	4,0	2,0		4,0	4,0	4,0	4,1
K <sub>2</sub> O	1,0	1,0			1,3		
MgO	2,0		1,2	1,0		1,0	0,9
CaO			2,0		3,0	0,7	1,3
SrO	3,0		2,0	1,0		1,4	1,8
BaO		1,0	1,0				
ZnO	3,0	1,0	3,0	2,0		1,1	0,2
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,0	17,0	17,6	20,0	22,0	19,9	17,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,0	8,8	9,0	6,4	9,8	6,0	6,0
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			2,0		1,4		
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		1,0			2,6		
SiO <sub>2</sub>	55,0	61,4	54,0	61,0	52,0	60,5	60,3
TiO <sub>2</sub>		2,0					
ZrO <sub>2</sub>	2,0		1,0			1,0	2,1
SnO <sub>2</sub>				1,0	1,5		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				1,0			
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		1,8	0,8		0,4		
F			2,0	0,6			
T <sub>g</sub> (°C)	510	490	485	485	525	475	475
E <sub>w</sub> (°C)	670	675	685	695	675	660	630
V <sub>A</sub> (°C)	925	985	885	987	930	900	873
α <sub>20-300°C</sub> (10 <sup>-6</sup> /K)	5,5	5,0	5,3	5,0	5,8	5,5	6,2

Spezielle Ausführungsbeispiele für Glaszusammensetzung 2 sind:

	Glaszusammensetzung 1						
	Ausführungs- beispiel 1	Ausführungs- beispiel 2	Ausführungs- beispiel 3	Ausführungs- beispiel 4	Ausführungs- beispiel 5	Ausführungs- beispiel 6	Ausführungs- beispiel 6
	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
Li <sub>2</sub> O	4,0	2,0	3,1	2,8	3,0	3,0	
Na <sub>2</sub> O	3,0	4,0		1,5	1,0		1,6
K <sub>2</sub> O							7,2
MgO	1,0	1,0	1,7	0,4	1,5	1,5	
CaO	2,0	2,0	2,0		2,0	1,5	3,6
SrO			2,3			2,0	
BaO				3,7	1,0		
ZnO	2,0		2,2	1,0	2,0	2,0	1,5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,0	19,0	16,7	17,3	17,5	17,0	24,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,5	19,0	16,6	17,1	16,0	17,0	17,5
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					0,5		
SiO <sub>2</sub>	55,0	51,0	54,3	52,0	53,0	52,0	42,2
TiO <sub>2</sub>	1,0	2,0		1,9			
ZrO <sub>2</sub>	0,5		1,1	1,0	1,0	1,0	2,0
SnO <sub>2</sub>					1,5		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>						2,0	
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				1,3			
F						1,0	
T <sub>g</sub> (°C)	509	533	578	529	539	523	541
E <sub>w</sub> (°C)	655	741	755	765	724	730	762
V <sub>A</sub> (°C)	914	1062	1064	1081	1024	1062	1069
α <sub>20-300°C</sub> (10 <sup>-6</sup> /K)	5,65	5,18	4,41	4,86	4,68	4,3	5,89



Glaszusammensetzung 7 ist besonders geeignet für Glaskeramik im Sekundärbrand.

	Glas- zusammen- setzung 7
	Gew.-%
Li <sub>2</sub> O	2,0...5,0
Na <sub>2</sub> O	1,0...2,5
K <sub>2</sub> O	1,0...3,0
MgO	0...1,5
BaO	0...4,0
ZnO	0...1,0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,0...20,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,0...10,0
SiO <sub>2</sub>	60,0...70,0
TiO <sub>2</sub>	0...2,0
ZrO <sub>2</sub>	0...2,0

Glaszusammensetzung 8 bis 10 ist besonders geeignet für Glas.

	Glas- zusammen- setzung 8	Glas- zusammen- setzung 9	Glas- zusammen- setzung 10
	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
Li <sub>2</sub> O	0...7,0	2,0...5,0	
Na <sub>2</sub> O	2,0...8,0	5,0...10,0	3,0...10,0
K <sub>2</sub> O	0...5,0		
MgO		0...2,0	0...2,0
CaO	0...3,0	1,0...7,0	2,0...5,0
SrO	0...3,0	0...2,0	
BaO			0,5...3,0
ZnO	2,0...10,0	7,0...13,0	6,0...13,0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,0...32,0	14,0...26,0	20,0...40,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0...15,0	4,0...16,0	
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0...10,0		
SiO <sub>2</sub>	24,0...40,0	30,0...50,0	45,0...70,0
TiO <sub>2</sub>		0...4,0	0...2,0
ZrO <sub>2</sub>		0...3,0	
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			0...0,5
F		0...3,0	0...4,0
PbO			0...2,0

Glaszusammensetzung 11 bis 12 ist besonders geeignet für Keramik, Steingut, Bone China und Porzellan.

	Glas- zusammen- setzung 11	Glas- zusammen- setzung 12
	Gew.-%	Gew.-%
Li <sub>2</sub> O	2,5...4	0,9...7,4
Na <sub>2</sub> O	2,7...7,4	1,6...8,2
K <sub>2</sub> O	2,9...8,0	0,5...6,1
MgO	0...0,5	0...4,0
CaO	0...0,5	0,4...4,5
SrO		0...4,0
BaO	0...0,5	
ZnO	0...1,5	0,4...3,8
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,5...18,5	11,0...36,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,0...5,0	2,0...14,6
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0...3,0
SiO <sub>2</sub>	53,0...70,0	28,0...69,0
TiO <sub>2</sub>	0...0,5	0...6,0
ZrO <sub>2</sub>	5,5...13,5	1,3...20,6
SnO <sub>2</sub>		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0...0,5	0...10,0
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
F		0...8,0
SO <sub>3</sub>	0...0,5	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0...0,5	
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0...0,5	0...1,0
CeO <sub>2</sub>	0...0,5	
PbO		0...1,5
weitere Seltenerd- Metalloxide		0...1,0
T <sub>g</sub> (°C)		470...610
$\alpha_{20-300^{\circ}\text{C}}$ (10 <sup>-6</sup> /K)		5,0...8,0

Dabei sind zumindest bei den Zusammensetzungsbereichen 1 und 2 Eigenschaften dieser Glasfritten angegeben, die insbesondere auf die besonderen Anforderungen für die Direktbedruckung von Glaskeramik mit einem Ausdehnungskoeffizienten von kleiner als  $2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (im Temperaturbereich von 20 bis

700° C) abgestimmt sind. Mischungen der o.g. Glasfritten sind je nach Anwendungsfall ebenfalls denkbar.

Aufgrund der Eigenschaften dieser Glasfritten eignen sich diese daher besonders in Verbindung mit entsprechenden anorganischen Pigmenten zur elektrofotografischen Bedruckung von Spezialglasplatten, wie beispielsweise Kalknatronglas oder Borosilikatglas (gegebenenfalls jeweils zuvor beispielsweise mit  $\text{SiO}_2$  und/oder mit  $\text{TiO}_2$  oder mit einer der o.g. Glasfritten beschichtet, beispielsweise für die Anwendungen Ofenvorsatzscheiben, Backofen-Innenscheiben, Kühlschrankschrankinlegeböden, Thekenglas etc., sowie für die Direktbedruckung von Glaskeramik mit niedriger Ausdehnung, z.B. für die Anwendungen Glaskeramik-Kochflächen bzw. -Grillflächen oder Kaminsichtscheiben. Aber auch Keramik-Oberflächen, wie beispielsweise Fliesen oder Sanitärobjekte, lassen sich damit direkt bedrucken. Anforderungen hinsichtlich Abriebsbeständigkeit, Haftung und chemische Beständigkeit werden jeweils mit der Glasfrittenzusammensetzung gemäß der Tabelle besonders berücksichtigt.

Als Farbpigmente kommen typischerweise anorganische Verbindungen, wie beispielsweise Metalloxide, Mischphasen Metalloxid-Pigmente oder CIC-Pigmente (complex inorganic colour pigments), Einschlusspigmente, Metallpulver oder -flakes, Metallkolloide, Perlglanz- oder Lüsterpigmente auf Basis von Glimmer- oder glasigen oder  $\text{SiO}_2$ - oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Plättchen, fluoreszierende Pigmente, magnetische Pigmente, antikorrosive Pigmente, transparente Pigmente, eingesinterte Pigmente und/oder Mischungen von Pigmenten mit Glasfritten, Pigmente für Vierfarbsatz, usw. oder Mischungen der oben genannten Varianten in Betracht, die bereits hinreichend in der Literatur (z.B. "Ullmann's Encyclopedia of

Industrial Chemistry", Vol. A20, 1992, VCH Publishers, Inc.) beschrieben sind. Die Pigmente können auf unterschiedlichsten Kristallstrukturen basieren (Rutil, Spinell, Zirkon, Baddeleyit, Cassiterit, Korund, Garnet, Sphen, Pyrochlore, Olivin, Phenacit, Periklas, Sulfide, Perowskite ...).

Die typische Größe der Glasfluss-Partikel und der anorganischen Pigmente liegt dabei im Bereich von 0,5 bis 25  $\mu\text{m}$  (D50 Vol.), insbesondere im Bereich von 1 bis 10  $\mu\text{m}$ . Beispiele für Mahlverfahren zur Herstellung derartiger Partikel sind Gegenstrahlmahlungen, Mahlungen in Kugel-, Ringspalt- oder Stiftmühlen.

Die Glasflussteilchen sowie die Pigmente sind aufgrund des Herstellprozesses des Toners von der Kunststoff-Matrix typischerweise nur teilweise, d.h. unvollständig eingehüllt, und weisen in der Regel eine unregelmäßige Form auf. Dies liegt insbesondere daran, dass die anorganischen Bestandteile (Glasfluss und Pigmente) gegenüber der organischen Kunststoffmatrix unterschiedliche Bruchzähigkeiten aufweisen und beim Mahlprozess des Toners bevorzugt an den Korngrenzen aufbrechen. Zusatzadditive bzw. Fließhilfsstoffe, die später zugegeben werden, lagern sich an die Oberfläche der Kunststoffmatrix bzw. an die der frei liegenden Fluss- und/oder Pigmentteilchen an.

## Ansprüche

1. Keramischer Toner, der mittels elektrofotographischem Druckverfahren auf ein Glas-, Glaskeramik- oder Keramik-Substrat hoher Temperaturbeständigkeit übertragbar und in einem anschließenden Temperaturprozess einbrennbar ist und der neben Glasfluss-Partikel auch Farbpigment-Partikel enthält,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass er aufweist:  
> 30 bis 80 Gew. %, insbesondere 45 bis 60 Gew. %, einer speziellen Glasfritte, und  
0 bis < 20 Gew. %, insbesondere 5 bis < 20 Gew. % anorganische Pigmente und 20 bis 60 Gew. %, insbesondere > 30 bis 50 Gew. % einer Kunststoff-Matrix.
2. Keramischer Toner nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass der Glasfluss folgende Zusammensetzung aufweist:

1000

7. Januar 2002

	Glas- zusammen- setzung 1	Glas- zusammen- setzung 2	Glas- zusammen- setzung 3	Glas- zusammen- setzung 4	Glas- zusammen- setzung 5	Glas- zusammen- setzung 6	Glas- zusammen- setzung 7	Glas- zusammen- setzung 8	Glas- zusammen- setzung 9	Glas- zusammen- setzung 10	Glas- zusammen- setzung 11	Glas- zusammen- setzung 12
	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
Li <sub>2</sub> O	0...6,0	0...5,0	2,0...4,0	0...2,0	0...3,0	0,1...1,5	2,0...5,0	0...7,0	2,0...5,0		2,5...4	0,9...7,4
Na <sub>2</sub> O	0...5,0	0...5,0	5,0...9,5	0...5,0	0...2,5	7,0...13,0	1,0...2,5	2,0...8,0	5,0...10,0	3,0...10,0	2,7...7,4	1,6...8,2
K <sub>2</sub> O	0...2,0	0...2,5	1,5...4,0	0...5,0	0...8,0	0...1,5	1,0...3,0	0...5,0			2,9...8,0	0,5...6,1
MgO	0...4,0	0...3,0	0...0,5	0...0,5	0...8,5		0...1,5		0...2,0	0...2,0	0...0,5	0...4,0
CaO	0...4,0	0...4,0	0,0...0,1	0...1,0	0,5...4,0			0...3,0	1,0...7,0	2,0...5,0	0...0,5	0,4...4,5
SiO <sub>2</sub>	0...4,0	0...4,0						0...3,0	0...2,0			0...4,0
BaO	0...1,0	0...4,0			0...28,0	2,0...4,0	0...4,0			0,5...3,0	0...0,5	
ZnO	0...4,0	0...4,0		0...10,0	1,0...15,0		0...1,0	2,0...10,0	7,0...13,0	6,0...13,0	0...1,5	0,4...3,8
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,0...23,0	15,0...27,0	13,0...20,0	1,0...10,0	4,0...26,0	17,0...22,0	10,0...20,0	20,0...32,0	14,0...26,0	20,0...40,0	14,5...18,5	11,0...36,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,0...10,0	7,0...20,0	5,0...10,0	0,5...10,0	2,5...18,0	4,0...8,0	5,0...10,0	1,0...15,0	4,0...16,0		3,0...5,0	2,0...14,6
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0...2,5	0...2,5						0...10,0				
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0...3	0...0,9										0...3,0
SiO <sub>2</sub>	50,0...65,0	43,0...58,0	41,0...59,0	20,0...45,0	40,0...62,0	55,0...65,0	60,0...70,0	24,0...40,0	30,0...50,0	45,0...70,0	53,0...70,0	28,0...69,0
TiO <sub>2</sub>	0...4,0	0...3,0		0...0,5		0...2,0	0...2,0		0...4,0	0...2,0	0...0,5	0...6,0
ZrO <sub>2</sub>	0...4,0	0...4,0	2,0...5,5	0...1,0	0...2,5		0...2,0		0...3,0		5,5...13,5	1,3...20,6
SnO <sub>2</sub>	0...2,0	0...2,0		0...3,0							0...0,5	0...10,0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0...1,5	0...2,5										
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0...2,0	0...2,5								0...0,5		
F	0...4,0	0...3,0	0...4,0			0...3,5			0...3,0	0...4,0		0...8,0
SO <sub>3</sub>											0...0,5	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>												
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>											0...0,5	
CeO <sub>2</sub>				0...10,0							0...0,5	0...1,0
PbO				20,0...60,0						0...2,0		0...1,5
weitere Seltenerd- Metalloxide												0...1,0
CdO				0...1,5								
T <sub>g</sub> (°C)	400...650	450...650										470...610
E <sub>a</sub> (°C)	580...830	600...850										
V <sub>a</sub> (°C)	840...1100	880...1150										
	$\alpha_{20-200}^{\circ\text{C}}$ (10 <sup>-6</sup> /K) <2,0	$\alpha_{20-200}^{\circ\text{C}}$ (10 <sup>-6</sup> /K) 3,5 - 7,0										$\alpha_{20-300}^{\circ\text{C}}$ (10 <sup>-6</sup> /K) 5,0...8,0

1000

3. Keramischer Toner nach Anspruch 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass der Toner eine thermoplastische Kunststoff-Matrix aufweist, die im Temperaturbereich von 100° C bis 400° C homogen auf das Substrat aufschmilzt und im Temperaturbereich ab 300° C bis 500° C nahezu rückstandslos verdampft und/oder ausbrennt.
4. Keramischer Toner nach einem der Ansprüche 1 bis 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Kunststoff-Matrix Tonerharze auf Acrylat-Basis, insbesondere Styrolacrylat, Polymethylmethacelat enthält.
5. Keramischer Toner nach einem der Ansprüche 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Kunststoff-Matrix Polymere, beispielsweise Polyvinylalkohol, Polyoxymethylen, Styrolcopolymere, Polyvinylidenfluorid, Polyvinylbutyral, Polyester (ungesättigte und/oder gesättigte oder Mischungen davon), Polycarbonat, Polyvinylpyrrolidon, Vinylimidazol-Copolymere und/oder Polyether enthält.
6. Keramischer Toner nach einem der Ansprüche 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass er als Zusatzadditive Ladungssteuerstoffe und/oder Oxidationsmittel enthält. zusätzlich Fließhilfsstoffe, wie Aerosile, enthält.

- 
7. Keramischer Toner nach einem der Ansprüche 1 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass er zusätzlich mit Fließhilfsstoffen, wie Aerosile, beschichtet ist.
  8. Keramischer Toner nach Anspruch 6 oder 7,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Zusatzadditive und die Fließhilfsstoffe in einer Menge von  
jeweils 0 bis 1,0 Gew. %, insbesondere 0,2 bis 0,5 Gew. %, zugesetzt  
sind.
  9. Keramischer Toner nach einer der Ansprüche 1 und 8,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Partikelgröße der Glasfritte und der Pigmente im Bereich 0,5 bis  
25  $\mu\text{m}$  (D50 Vol.), insbesondere im Bereich von 1 bis 10  $\mu\text{m}$  liegt.
  10. Keramischer Toner nach einem der Ansprüche 1 bis 9,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Tonerteilchen eine unregelmäßige Form aufweisen und nur teil-  
weise von der Kunststoff-Matrix eingehüllt sind.
  11. Keramischer Toner nach einem der Ansprüche 1 bis 10,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass er zum Abbau der Polymere Peroxide und/oder Azoverbindungen mit  
Zersetzungstemperaturen  $> 150^\circ \text{C}$  aufweist.



- 
12. Keramischer Toner nach einem der Ansprüche 1 bis 11,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass der Toner auf ein Transfermittel aufbringbar ist.
13. Keramischer Toner nach Anspruch 12,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Transfermittel ein mit Gummi-Arabicum beschichteter Träger,  
beispielsweise ein Papier oder eine Folie ist.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**